

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **2004-083847**

(43)Date of publication of application : **18.03.2004**

(51)Int.Cl.

C08J 9/14
C08G 18/00
// (C08G 18/00
C08G101:00)
C08L 75:04

(21)Application number : **2003-112040**

(71)Applicant : **CENTRAL GLASS CO LTD**

(22)Date of filing : **16.04.2003**

(72)Inventor : **HIBINO YASUO
BUSAKA TOSHIO
TAKADA NAOKADO**

(30)Priority

Priority number : **2002190826** Priority date : **28.06.2002** Priority country : **JP**

(54) FOAMING AGENT COMPOSITION, PREMIX FOR PREPARING HARD POLYURETHANE FOAM OR POLYISOCYANULATE, AND METHOD OF PRODUCING THE FOAM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a premix composition suitable for handling in a practical scale in the production of a hard polyurethane foam using HFC-245fa having a relatively high vapor pressure as a foaming agent or a polyisocyanulate.

SOLUTION: This premix for the preparation of the hard polyurethane foam is provided by using a hydrocarbon-based, fluorinated hydrocarbon-based or fluorine-containing ether-based low boiling compound in addition to 1, 1, 1, 3, 3-pentafluoropropane added with at least 1 kind of a compound having a high compatibility with the 1, 1, 1, 3, 3-pentafluoropropane as a vapor pressure-reducing agent in mixing HFC-245fa with a polyol.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-83847

(P2004-83847A)

(43) 公開日 平成16年3月18日 (2004.3.18)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C 0 8 J 9/14	C 0 8 J 9/14 C F F	4 F 0 7 4
C 0 8 G 18/00	C 0 8 G 18/00 L	4 J 0 3 4
//(C 0 8 G 18/00	C 0 8 G 18/00 L	
C 0 8 G 101:00)	C 0 8 G 101:00	
C 0 8 L 75:04	C 0 8 L 75:04	
審査請求 未請求 請求項の数 2 3 O L		(全 1 5 頁)

(21) 出願番号 特願2003-112040 (P2003-112040)
 (22) 出願日 平成15年4月16日 (2003.4.16)
 (31) 優先権主張番号 特願2002-190826 (P2002-190826)
 (32) 優先日 平成14年6月28日 (2002.6.28)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000002200
 セントラル硝子株式会社
 山口県宇部市大字冲宇部5253番地
 (74) 代理人 100108671
 弁理士 西 義之
 (72) 発明者 日比野 泰雄
 埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラ
 ル硝子株式会社化学研究所内
 (72) 発明者 部坂 利男
 埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラ
 ル硝子株式会社化学研究所内
 (72) 発明者 高田 直門
 埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラ
 ル硝子株式会社化学研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 発泡剤組成物、硬質ポリウレタンフォームまたはポリイソシアヌレート調製のプレミックスおよび該フォームの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 蒸気圧が比較的高い HFC-245fa を発泡剤として使用する硬質ポリウレタンフォームまたはポリイソシアヌレートの製造において、実用的規模での取り扱いに適したプレミックス組成物を提供する。

【解決手段】 HFC-245fa とポリオールを混合する際、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンと相溶性の高い化合物の少なくとも一種類を蒸気圧低減剤として添加した 1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンに加え、炭化水素系、フッ素化炭化水素系または含フッ素エーテル系低沸点化合物を用いることを特徴とする硬質ポリウレタンフォームの調製のプレミックス。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】**【請求項1】**

1種以上のポリオール、発泡剤、触媒、整泡剤およびその他添加剤を混合した硬質ポリウレタンフォームまたはポリイソシアヌレートフォームの調製用のプレミックスにおいて、発泡剤として1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンと相溶性の高い化合物の少なくとも一種類を蒸気圧低減剤として添加した1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンに加え、炭化水素系、含フッ素炭化水素、または含フッ素エーテル系低沸点化合物から選ばれる少なくとも1種類を混合することを特徴とする硬質ポリウレタンフォームまたはポリイソシアヌレートフォームの調製用のプレミックス。

【請求項2】

蒸気圧低減剤として用いる化合物の沸点が20℃以上であり、なおかつ1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンと完全に混合しうる化合物から選ばれる請求項1記載の硬質ポリウレタンフォームまたはポリイソシアヌレートフォームの調製用のプレミックス。

【請求項3】

蒸気圧低減剤として用いる化合物の分子中に酸素、イオウ、窒素原子および／またはリン原子を少なくとも1種類有する化合物から選ばれる請求項1または請求項2に記載の硬質ポリウレタンフォームまたはポリイソシアヌレートフォームの調製用のプレミックス。

【請求項4】

蒸気圧低減剤として用いる化合物が、カーボネート化合物、ケトン類、エステル類、エーテル類、アセタール類、ニトリル類、アミド類、スルホキシド類、スルホラン類、リン酸エステル類から少なくとも1種類選ばれる請求項1から請求項3のいずれか1項に記載の硬質ポリウレタンフォームまたはポリイソシアヌレートフォームの調製用のプレミックス。

【請求項5】

蒸気圧低減剤として用いる化合物が、ジメチルスルホキシド、スルホラン、3-メチルスルホラン、N-メチル-2-ピロリドン、γ-ブチロラクトン、ジメトキシメタン、テトラヒドロフラン、1, 3-ジオキソラン、ギ酸メチル、n-ブチルエーテル、ジイソブチルケトン、N, N-ジメチルホルムアミド、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジ-n-ブチル、マロン酸ジメチル、エチレングリコールジアセテート、エチレングリコールジ-n-ブチルエーテル、1, 4-ブタンジオールジアセテート、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールジアセテート、プロピレングリコールモノメチルアセテートまたはプロピレングリコールモノエチルアセテートから少なくとも1種選ばれ請求項1から請求項4のいずれか1項に記載の記載のプレミックス。

【請求項6】

蒸気圧低減剤として用いる化合物が、ジメチルスルホキシドとジメトキシメタン、テトラヒドロフラン、1, 3-ジオキソラン、ギ酸メチルまたはギ酸エチルの少なくとも1種との組み合わせから選ばれる請求項1から請求項5のいずれか1項に記載の記載の硬質ポリウレタンフォームまたはポリイソシアヌレートフォームの調製用のプレミックス。

【請求項7】

その他の添加剤に含まれる難燃剤が、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンと相溶性が高いリン酸エステル類である請求項1に記載の硬質ポリウレタンフォームまたはポリイソシアヌレートフォームの調製用のプレミックス。

【請求項8】

1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンと相溶性が高いリン酸エステル類がトリス(2-クロロエチル)ホスフェート、トリス(2-クロロプロピル)ホスフェート、トリス(ブトキシエチル)ホスフェート、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリス(イソプロピルフェニル)ホスフェートよりなる群

10

20

30

40

50

より選ばれる請求項7に記載の硬質ポリウレタンフォームまたはポリイソシアヌレートフォームの調製用のプレミックス。

【請求項9】

炭化水素系、含フッ素炭化水素系または含フッ素エーテル系低沸点化合物が、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンよりも沸点が高い直鎖または環状の飽和または不飽和化合物である請求項1から請求項8のいずれか1項に記載の硬質ポリウレタンフォームまたはポリイソシアヌレートフォームの調製用のプレミックス。

【請求項10】

炭化水素系、含フッ素炭化水素系または含フッ素エーテル系低沸点化合物が、n-ペンタン、イソペンタン、シクロペンタン、2-メチルペンタン、3-メチルペンタン、n-ヘキサン、シクロヘキサン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロブタン、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロエタン、1, 1, 1, 2, 3, 3-ヘプタフルオロプロパン、メトキシノナフルオロブタン、メトキシペンタフルオロエタン、メトキシ-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタン、メトキシ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン ($\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHOCF}_3$)、メトキシ-1, 1, 2-トリフルオロエタン、メトキシ-1, 1, 2, 3, 3-プロパン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-メトキシプロパンまたは1, 1, 2-テトラフルオロ-1-(2, 2, 2-トリフルオロメトキシ)エタンから選ばれる少なくとも1種である請求項1から請求項10のいずれか1項に記載の硬質ポリウレタンフォームまたはポリイソシアヌレートフォームの調製用のプレミックス。

【請求項11】

ポリオール、ポリイソシアネート、発泡剤、触媒、整泡剤およびその他添加剤を混合して硬質ポリウレタンフォームまたはポリイソシアヌレートフォームを製造する方法に用いる発泡剤において、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンと相溶性の高い化合物の少なくとも1種類を蒸気圧低減剤として添加した1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンに加え、炭化水素系、含フッ素炭化水素系または含フッ素エーテル系低沸点化合物から少なくとも1種類を混合することを特徴とする発泡剤組成物。

【請求項12】

蒸気圧低減剤として用いる化合物の沸点が20℃以上であり、なおかつ1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンと完全に混合しうる化合物から選ばれる請求項11記載の発泡剤組成物。

【請求項13】

蒸気圧低減剤として用いる化合物の分子中に酸素、イオウ、窒素原子および／またはリン原子を少なくとも1種類有する化合物から選ばれる請求項11または請求項12に記載の発泡剤組成物。

【請求項14】

蒸気圧低減剤として用いる化合物が、カーボネート化合物、ケトン類、エステル類、エーテル類、アセタール類、ニトリル類、アミド類、スルホキシド類、スルホラン類、リン酸エステル類から少なくとも1種類選ばれる請求項11から請求項13のいずれか1項に記載の発泡剤組成物。

【請求項15】

蒸気圧低減剤として用いる化合物が、ジメチルスルホキシド、スルホラン、3-メチルスルホラン、N-メチル-2-ピロリドン、γ-ブチロラクトン、ジメトキシメタン、テトラヒドロフラン、1, 3-ジオキソラン、ギ酸メチル、n-ブチルエーテル、ジイソブチルケトン、N, N-ジメチルホルムアミド、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジ-n-ブチル、マロン酸ジメチル、エチレングリコールジアセテート、エチレングリコールジ-n-ブチルエーテル、1, 4-ブタンジオールジアセテート、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテ

ート、プロピレングリコールジアセテート、プロピレングリコールモノメチルアセテートまたはプロピレングリコールモノエチルアセテートから少なくとも1種選ばれ請求項11から請求項14のいずれか1項に記載の発泡剤組成物。

【請求項16】

蒸気圧低減剤として用いる化合物が、ジメチルスルホキシドとジメトキシメタン、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、ギ酸メチルまたはギ酸エチルの少なくとも1種との組み合わせから選ばれる請求項11から請求項15のいずれか1項に記載の発泡剤組成物。

【請求項17】

炭化水素系、含フッ素炭化水素系または含フッ素エーテル系低沸点化合物が、1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパンよりも沸点が高い直鎖または環状の飽和または不飽和化合物である請求項11から請求項16のいずれか1項に記載の発泡剤組成物。

【請求項18】

炭化水素系、含フッ素炭化水素系または含フッ素エーテル系低沸点化合物が、n-ペンタン、イソペンタン、シクロペンタン、2-メチルペンタン、3-メチルペンタン、n-ヘキサン、シクロヘキサン、1,1,1,3,3-ペンタフルオロブタン、1,1,1,2-テトラフルオロエタン、1,1,1,2,2-ペンタフルオロエタン、1,1,1,2,3-ペンタフルオロエタン、1,1,1,2,3,3-ヘキサフルオロプロパン、メトキシノナフルオロブタン、メトキシペンタフルオロエタン、メトキシ-1,1,2,2-テトラフルオロエタン、メトキシ-3,3,3-トリフルオロプロペン ($\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHOCH}_3$)、メトキシ-1,1,2-トリフルオロエタン、メトキシ-1,1,2,3,3-プロパン、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-メトキシプロパンまたは1,1,2-テトラフルオロ-1-(2,2,2-トリフルオロメトキシ)エタンから選ばれる少なくとも1種である請求項11から請求項17のいずれか1項に記載の発泡剤組成物。

【請求項19】

請求項1乃至請求項10のいずれかに記載のプレミックスと1種以上のイソシアネートを反応させることを特徴とする硬質ポリウレタンフォームまたはポリイソシアヌレートフォームの製造方法。

【請求項20】

請求項1乃至請求項10のいずれかに記載のプレミックスを用いることにより得られる硬質ポリウレタンフォームまたはポリイソシアヌレートフォーム。

【請求項21】

請求項19の方法を用いることにより得られる硬質ポリウレタンフォームまたはポリイソシアヌレートフォーム。

【請求項22】

ポリオール、ポリイソシアネート、発泡剤、触媒、整泡剤およびその他添加剤を混合して硬質ポリウレタンフォームまたはポリイソシアヌレートフォーム製造する方法において、発泡剤として請求項11乃至請求項18に記載の発泡剤組成物を用いることを特徴とする硬質ポリウレタンフォームまたはポリイソシアヌレートフォームの製造方法。

【請求項23】

請求項22の方法を用いることにより得られる硬質ポリウレタンフォームまたはポリイソシアヌレートフォーム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、硬質ポリウレタンフォームまたはポリイソシアヌレートフォーム製造のための発泡剤組成物、該フォーム調製用のプレミックス、硬質ポリウレタンフォームまたはポリイソシアヌレートフォームの製造方法及び得られる硬質ポリウレタンフォームまたはポリイソシアヌレートフォームに関する。

【0002】

10

20

30

40

50

【従来の技術】

硬質ポリウレタンまたはポリイソシアヌレートフォームは、発泡剤の存在下、イソシアネートとポリオール組成物を反応させることにより製造できる。工業的には、ポリオール、発泡剤、触媒、整泡剤およびその他の添加物を混合したプレミックスとイソシアネートを反応させることにより製造することが一般的である。

【0003】

現在、硬質ウレタンフォーム用発泡剤等に用いられている1, 1-ジクロロ-1-フルオロエタン（以下HFC-141b）は少ないながらもオゾン層破壊能を有するため過渡的物質として使用され、2003年末以降全廃されることが決定されている。そこで分子中に塩素原子を有さず、オゾン層破壊能がないHFC-245faがHFC-141bの代替物質の一つとして注目されている。

【0004】

HFC-141bは沸点が高く（32℃）、また塩素原子を分子中に有するためポリオール成分に対する溶解度は高く、安定な組成物を形成する。

【0005】

一方、HFC-245faは、硬質ウレタンフォーム用発泡剤として用いた場合、沸点が15.3℃と低く、また分子中に塩素原子を有さないため、HFC-141bに比較してポリオール成分との混合溶解性は低く、またポリオール成分との混合物は蒸気圧が高く、取り扱いに注意を要する。

【0006】

またHFC-245faと炭化水素系、含フッ素炭化水素系または含フッ素エーテル系低沸点化合物低沸点化合物との混合物発泡剤においても両者の相溶性が低い場合、ポリオール成分との混合物は蒸気圧が高く、取り扱いに注意を要する。

【0007】

HFC-245faを硬質ウレタンフォーム用発泡剤として用いる方法としては、以下のような方法が開示されている。HFC-245faを単独または他の低沸点の炭化水素系等公知の発泡剤との混合系が特許文献1、特許文献2等が開示されている。

【0008】

またHFC-245faにHFC-365mfc、HFC-134a等フッ素系発泡剤を混合した系（特許文献3、特許文献4、特許文献5、特許文献6）が知られており、シクロペンタン、シクロヘキサンと混合した系（特許文献7）も開示されている。

【0009】**【特許文献1】**

特開平2-235982号公報

【特許文献2】

特開平5-239251号公報

【特許文献3】

特開平9-71628号公報

【特許文献4】

特開平10-87774号公報

【特許文献5】

WO9827145号公報

【特許文献6】

特開平11-49886号公報

【特許文献7】

特開平11-343326号公報

【0010】**【発明が解決しようとする課題】**

HFC-245faと炭化水素系、含フッ素炭化水素系または含フッ素エーテル系低沸点化合物低沸点化合物は、前述のようにポリオール成分と混合すると溶解性が低いため濃度勾

10

20

30

40

50

配ができやすく、また比較的蒸気圧が高く取り扱いが困難であるという問題があった。

【0011】

【問題点を解決するための手段】

本発明者らはかかる問題点に鑑み、実用的規模での取り扱いに適したHFC-245fa組成物の安定方法を確立するべく、HFC-245faと炭化水素系、含フッ素炭化水素系または含フッ素エーテル系低沸点化合物低沸点化合物の溶解性を改善する方法について鋭意検討を加えたところ、特定の炭化水素を添加することで溶解性が向上し、さらにプレミックスの蒸気圧が低下することを見だし、本発明に到達したものである。

【0012】

すなわち、本発明は、ポリオール、ポリイソシアネート、発泡剤、触媒、整泡剤およびその他添加剤を混合して硬質ポリウレタンフォームまたはポリイソシアヌレートフォームを製造する方法において、発泡剤として1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンと相溶性の高い化合物の少なくとも一種類を蒸気圧低減剤として添加した1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンに加え、炭化水素系、含フッ素炭化水素系、または含フッ素エーテル系低沸点化合物から選ばれる少なくとも1種類を混合することを特徴とするフォーム調整用プレミックス、該プレミックスと1種以上のイソシアネートを反応させることを特徴とするウレタンフォームまたは硬質ポリイソシアヌレートフォームの製造法、及びそれらの製造方法により得られる硬質ポリウレタンフォームまたはポリイソシアヌレートフォームである。

【0013】

また、本発明は、ポリオール、ポリイソシアネート、発泡剤、触媒、整泡剤およびその他添加剤を混合して硬質ポリウレタンフォームまたはポリイソシアヌレートフォームを製造する方法に用いる発泡剤において、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンと相溶性の高い化合物の少なくとも一種類を蒸気圧低減剤として添加した1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンに加え、炭化水素系、含フッ素炭化水素系または含フッ素エーテル系低沸点化合物低沸点化合物から少なくとも1種類を混合することを特徴とする発泡剤組成物、およびそれを用いた硬質ポリウレタンフォームまたはポリイソシアヌレートフォーム製造方法、およびその結果得られる硬質ポリウレタンフォームまたはポリイソシアヌレートフォームである。

【0014】

上記蒸気圧低減剤として用いる炭化水素類は、沸点が20℃以上であり、なおかつ1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンと完全に混合しうる化合物である。分子中に酸素、イオウおよび／または窒素原子を少なくとも1種類有し、具体的には、カーボネート化合物、ケトン類、エステル類、エーテル類、アセタール類、ニトリル類、アミド類、スルホキシド類、スルホラン類から少なくとも1種類選ばれる化合物である。

【0015】

蒸気圧低減剤を添加した1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンに加えられる炭化水素系、含フッ素炭化水素系または含フッ素エーテル系低沸点化合物低沸点化合物は、沸点が20℃以上であり、低分子量かつ化学的に安定な直鎖または環状の飽和または不飽和化合物である。

【0016】

【発明の実施の形態】

本発明は、HFC-245faと炭化水素系、含フッ素炭化水素系または含フッ素エーテル系低沸点化合物低沸点化合物との混合発泡剤に常温で液体の分子中に酸素、イオウおよび／または窒素原子を有する鎖状飽和炭化水素類または環状飽和炭化水素系少なくとも1種類から選ばれた化合物を用いてポリオール成分と混合し、HFC-245fa組成物を安定化することを特徴とするポリオール組成物、硬質ポリウレタンフォームまたはポリイソシアヌレートフォーム、及びそれらの製造方法である。

【0017】

本発明の方法を適用するHFC-245fa及び炭化水素系、含フッ素炭化水素系または

含フッ素エーテル系低沸点化合物と低沸点化合物との混合発泡剤とポリオール成分とを含んでなる混合物の組成は特に限定されない。混合物組成は任意でよいが、HFC-245fa 混合発泡剤とポリオールとの重量比が、ポリオール100重量部に対し、HFC-245faは1～80重量部であることが望ましい。

【0018】

本発明の方法で用いる蒸気圧低減剤は、HFC-245faの蒸気圧を下げることを目的とするが、炭化水素系、含フッ素炭化水素系または含フッ素エーテル系低沸点化合物発泡剤及びポリオール成分に対するHFC-245faの溶解度を増大することにより蒸気圧の低下をもたらす作用もあると思われる。すなわち、ポリオール成分に対するHFC-245faの溶解剤としての働きもある。したがってポリオールと245fa双方に親和性を有し、かつ蒸気圧を低下しうる高い沸点を有することが望ましい。また、ポリウレタン発泡およびポリイソシアヌレート発泡では塩基性のアミン触媒を用いるので、反応性に影響を及ぼす塩基性の物質は望ましくない。さらにポリオール成分中には塩基性の触媒が含まれるため、塩基に対して安定な化合物であることが好ましい。また人体に対して低毒性であることが望ましい。このような条件に適した化合物としては酸素、窒素、イオウ等のヘテロ原子が含まれる鎖状飽和炭化水素系ならびに環状飽和炭素系溶媒が挙げられる。具体的には、カーボネート化合物、ケトン類、エステル類、エーテル類、アセタール類、ニトリル類、アミド類、スルホキシド類、スルホラン類等が挙げられる。

【0019】

カーボネートとしては、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等が例示され、ケトン類としては、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、シクロヘキサノン、ジイソブチルケトン等の炭素数2～8の鎖状または環状ケトンが例示でき、エーテル類としては、ジメチルエーテル、メチルエチルエーテル、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、トリーブチルメチルエーテル、1,2-ジメトキシエタン、フラン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、1,2-ジエトキシエタン、n-ブチルエーテル、エチレングリコールジ-n-ブチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジ-n-ブチルエーテル等の炭素数2～12の鎖状または環状エーテルがあげられ、アセタール類としてはジメトキシメタン、1,1-ジメトキシエタン、1,1-ジエトキシエタン、2,2-ジメトキシプロパン、1,3-ジオキソラン等鎖状または環状アセタールが挙げられる。エステル類としては、ギ酸メチル、ギ酸エチル、ギ酸n-プロピル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸n-プロピル、酢酸n-ブチル、γ-ブチロラクトン、γ-カプロラクトン、γ-バレロラクトン、δ-バレロラクトン、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジ-n-ブチル、マロン酸ジメチル、エチレングリコールジアセテート、プロピレングリコールジアセテート、1,4-ブタンジオールジアセテート、ジエチレングリコールジアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルアセテートまたはプロピレングリコールモノエチルアセテート等から選ばれ、ニトリル類としては、アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル等から選ばれ、アミド類としてはアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアミド、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン等から選ばれ、スルホキシド類としては、スルホキシド、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド等から選ばれ、スルホラン類としてはスルホラン、3-メチルスルホラン等から選ばれ、スルホラン類として望ましい。またこれらの化合物は、単独または2種類以上の混合物として用いることもできる。

【0020】

蒸気圧低減剤の量は特に限定されないが、一般に対象有機物に対する蒸気圧低減剤が多い方が蒸気圧低下に際して有利であるが、多すぎる場合は発泡剤の特性を損なうので発泡体の物性に好ましくなく、反対に少なすぎる場合は蒸気圧低下効果が少ない。したがって、発泡剤100重量部に対して蒸気圧低減剤0.1～80重量部であり、1～50重量部

が好ましい。

【0021】

本発明に用いる炭化水素系、含フッ素炭化水素系または含フッ素エーテル系低沸点化合物は、HFC-245faよりも沸点が高く（20℃以上）、低分子量かつ化学的に安定な直鎖または環状の飽和または不飽和化合物であることが望ましい。これらの化合物が低分子量であればHFC-245faの用量が低減できるため、両者が溶解した場合、混合物の蒸気圧は低下することとなる。

【0022】

このような化合物として、炭化水素系低沸点化合物はn-ペンタン、イソペンタン、シクロペンタン、2-メチルペンタン、3-メチルペンタン、n-ヘキサン、シクロヘキサン等が挙げられる。フッ素炭化水素系または含フッ素エーテル系低沸点化合物は1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロブタン、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロエタン、1, 1, 1, 2, 3, 3, 3-ヘプタフルオロプロパン、メトキシノナフルオロブタン、メトキシペンタフルオロエタンまたはメトキシ-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタン、メトキシ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン（ $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHOCF}_3$ ）、メトキシ-1, 1, 2-トリフルオロエタン、メトキシ-1, 1, 2, 3, 3-プロパン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-メトキシプロパンまたは1, 1, 2-テトラフルオロ-1-（2, 2, 2-トリフルオロメトキシ）エタン等が挙げられる。

ポリオール成分は、ポリオールに整泡剤、触媒および助発泡剤の水を加えた成分から構成されるが、それぞれポリオール100重量部に対して、0.1～3.0重量部添加したものが好ましい。

【0023】

本発明で用いられるポリオールとしては、通常ポリウレタンフォームに使用されるポリオールを用いることができるが、とりわけ多価アルコールであるエチレオキシド、プロピレンオキシド、エチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリストール、ソルビトール、シュクロース、ビスフェノールA等と、エチレンジアミン等の脂肪族アミンまたはトリレンジアミン等の芳香族アミンと付加重合させて得られたポリオール、並びにポリエスルポリオール等が挙げられる。

【0024】

整泡剤としては、通常有機ケイ素化合物系の界面活性剤が用いられ、東レシリコン（株）製SH-193、SH-195、SH-200またはSRX-253等、信越シリコン（株）製F-230、F-305、F-341、F-348、日本ユニカー（株）製L-544、L-5310、L-5320、L-5420、L-5720または東芝シリコン（株）製TFA-4200、TFA-4202等が挙げられる。

【0025】

触媒は通常ウレタンフォーム分野で用いられるものであれば特に制限はなくアミン系触媒または有機金属系触媒を用いることができる。これらの例としては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン、トリメチルアミノエチルピペラジン、N, N-ジメチルアミノエチルエーテル、ペンタメチルジエチレントリアミン、N, N-ジメチルシクロヘキシルアミン、テトラメチルヘキサメチレンジアミン等のアミン系触媒、並びにジブチルスズジラウレート、ラウリン酸錫ジクロリド、オクタン酸カリウム、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸ニッケル等が挙げられる。

【0026】

その他添加剤として用いられる難燃剤において、HFC-245faと相溶性が高い化合物を混合するとブレックス蒸気圧低減作用を有することが見出された。そのような化合物として硬質ポリウレタンフォームまたはポリイソシアヌレートフォームに使用されうるリン酸エステルがあり、トリス（2-クロロエチル）ホスフェート、トリス（2-クロロプロピル）ホスフェート、トリス（ブトキシエチル）ホスフェート、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリス（イソプロピルフェ

ニル) ホスフェート等が挙げられる。

【0027】

これらの難燃剤はポリオール100重量部に対して10～30重量部用いられるため蒸気圧低減効果は大きく、これらの使用量を増加すれば相対的に蒸気圧低減剤を減少することができる。

【0028】

またポリイソシアネート化合物としては、ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート等の芳香族系イソシアネート、イソホロンジイソシアネート等の脂肪族系イソシアネート及びそれらのプレポリマー型変性体等が用いられる。

【0029】

ポリオール全量に対するイソシアネート（イソシアネート指数）は通常ポリウレタンフォームの場合80～130、イソシヌレート変性硬質ポリウレタンフォームの場合150～300の範囲とすることが望ましい。

【0030】

本発明の組成物にさらに溶解度を増すため炭化水素系および／またはフッ素系界面活性剤を所定量添加することもできる。また本発明の組成物をHFC-245faに溶解性の高いポリオールと組み合わせて用いることにより、さらにポリオール混合物の蒸気圧の低下が期待できる。この場合、さらに界面活性剤を添加してもよく、特に限定されない。

【0031】

本発明の組成物には、必要に応じて α -メチルスチレン、イソプロペニルトルエン等のHFC-245fa分解抑制剤（安定剤）を添加することもできる。

【0032】

本発明の組成物は、HFC-245faと炭化水素系、含フッ素炭化水素系または含フッ素エーテル系低沸点化合物との混合発泡剤に対して所定量の炭化水素系化合物を混合することにより得られるが、蒸気圧低減剤は個別にポリオール、整泡剤、難燃剤または触媒等と混合してもよい。本組成物は、溶剤、エアゾール用プロペラント、冷媒、発泡剤等多岐の用途に適応可能であるが、特にプラスチック用発泡剤、中でも硬質ポリウレタンフォーム、イソシアヌレートフォーム等の発泡剤に用いることが好ましい。組成物の実質的な適用に関しては、ポリオール成分の他、イソシアネートに部分的に混合してもよく、特に限定されない。

【0033】

【実施例】

次に本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

【0034】

〔実施例1～38〕

氷冷した50ml SUS製円筒型容器に10重量%の表1に示す化合物を含むHFC-245fa混合物10gを入れ、上部に圧力センサー（VALCOM Pressure Transducer VPRNP-A4-1700kPa（abs）-5）を装着し、液体窒素凍結後真空脱気した。これを所定の温度（50℃）に設置して、圧力変化を測定した。圧力値が一定になったところを終点とした。結果を表1に示した。

【0035】

〔比較例1、2〕

実施例1～30と同様にして、表1に示す化合物を10重量%添加または添加せずに圧力を測定した。結果を表1に示した。

【0036】

【表1】

10

20

30

40

実施例	化合物	圧力, kPa	活量, %
1	1, 3-ジオキソラン	286	84
2	ジメトキシメタン	291	86
3	オルトギ酸メチル	285	84
4	オルト酢酸トリメチル	291	86
5	n-ブチルエーテル	300	88
6	テトラヒドロフラン	289	85
7	t-ブチルメチルエーテル	287	84
8	アセトン	271	80
9	アセチルアセトン	286	84
10	シクロヘキサノン	278	82
11	メチルイソブチルケトン	287	84
12	酢酸ブチル	292	86
13	アセトニトリル	249	73
14	イソブチロニトリル	267	79
15	N-メチル-2-ピロリドン	277	81
16	ジメチルカーボネート	283	83
17	ジメチルホルムアミド	274	81
18	スルホラン	306	90
19	3-メチルスルホラン	302	89
20	ジメチルスルホキシド	276	81
21	アセトニトリル/アセトン(50/50)	260	76
22	アセトニトリル/ジメトキシメタン(50/50)	263	77
23	トリ(2-クロロエチル)ホスフェート	314	92
24	トリメチルホスフェート	297	87
25	トリエチルホスフェート	302	89
26	ギ酸メチル	305	90
27	1, 2-ジメトキシエタン	296	87
28	1, 2-ジメトキシプロパン	294	86
29	1, 1-ジエトキシエタン	287	84
30	γ-ブチロラクトン	290	85
31	マレイン酸ジメチル	311	91
32	エチレングリコールジアセテート	308	91
33	ジエチレングリコールジメチルエーテル	307	90
34	ジエチレングリコールジエチルエーテル	313	92
35	ジエチレングリコールジアセテート	316	93
36	1, 4-ブタンジオールジアセテート	314	92
37	プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	304	89
38	プロピレングリコールジアセテート	310	91
比較例			
1	なし	340	100
2	シクロペンタン	333	98

活量 = (HFC-245fa 混合物蒸気圧 / 245fa 単体蒸気圧) × 100

アセトニトリル/アセトン(50/50)、アセトニトリル/ジメトキシメタン(50/50): 等重量混合物

【0037】

【実施例39～41】

エステル系ポリオールA (東邦理化学(株)製、OH価=314mgKOH/g、粘度=2370mPa・s/25℃) 50gに対し、10重量%の表2に示す化合物を含むHFC-245fa混合液10gを加え、攪拌混合後このうち30gを50ml SUS製円筒型容器に移し、上部に圧力センサー (VALCOM Pressure Transducer VPRNP-A4-1700kPa(abs)-5) を装着し、液体窒素凍結後真

10

20

30

40

50

空脱気して、所定の温度（50℃）に設置して、圧力変化を測定した。圧力値が一定になったところを終点とした。結果を表2に示した。

【0038】

〔比較例3〕

HFC-245faのみを用いて、実施例39～41と同様にして圧力を測定した。結果を表2に示した。

【0039】

【表2】

	化合物（蒸気圧低減剤）	圧力(kPa)	活量(%)
実施例39	アセトニトリル	134	79
実施例40	アセトン	137	81
実施例41	アセトニトリル／アセトン（50/50）	135	80
比較例3	なし（HFC-245fa単体）	169	100

活量＝（HFC-245fa混合物蒸気圧／HFC-245fa単体蒸気圧）×100

アセトン、アセトニトリル：10重量％／発泡剤

【0040】

〔実施例42～67〕

エステル系ポリオールA（東邦理化学（株）製、OH価＝314mgKOH/g、粘度＝2370mPa・s/25℃）およびエーテルポリオールB（三井武田ケミカル製、OH価＝755mgKOH/g、粘度＝45000mPa・s/25℃）の混合物100重量部を用い表3に示す組成のプレミックス溶液を氷冷下作成した。このプレミックス50gを上部に圧力センサー（VALCOM Pressure Transducer VPRN P-A4-1700kPa（abs）-5）を装着した50mlガラス製耐圧容器に入れ、空気存在下マグネチックスターラーで攪拌し50℃にて蒸気圧を測定した。表4に結果を示した。

【0041】

〔比較例4〕

HFC-245faのみを用いて、実施例34～43と同様にして圧力を測定した。結果を表4に示した。

【0042】

【表3】

組成	重量部
ポリオールA	70
ポリオールB	30
難燃剤	15
SH-193（東レシリコン製）	1
酢酸カリウム	2
PC-41（三共エフエフエフ外製）	2
水	2
発泡剤	50

【0043】

【表4】

	発泡剤	難燃剤	蒸気圧, kPa
比較例 4	HFC-245fa	なし	386
実施例 4 2	HFC-245fa	TCPP	368
実施例 4 3	245fa + DMSO	TCPP	338
実施例 4 4	245fa + DMSO	TEP	286
実施例 4 5	245fa + DMSO/ジメチルシメタン	TCPP	313
実施例 4 6	245fa + DMSO/テトラヒドローラン	TCPP	309
実施例 4 7	245fa + DMSO/ギ酸メチル	TCPP	321
実施例 4 8	245fa + DMSO/1,3-ジオキソラン	TCPP	312
実施例 4 9	245fa + γ -ブチロラクトン	TCPP	342
実施例 5 0	245fa + スルホラン	TCPP	346
実施例 5 1	245fa + N-メチル-2-ピロリドン	TCPP	339
実施例 5 2	245fa + マレイン酸ジメチル	TCPP	338
実施例 5 3	245fa + イチレングリコールジアセート	TCPP	333
実施例 5 4	245fa + ジエチレングリコールジアセート	TCPP	341
実施例 5 5	245fa + プロピレングリコールジアセート	TCPP	333
実施例 5 6	245fa + プロピレングリコールモノメタクリレート	TCPP	333
実施例 5 7	245fa + DMSO/365mfc	TCPP	319
実施例 5 8	245fa + DMSO/254pc	TCPP	322
実施例 5 9	245fa + γ -ブチロラクトン/365mfc	TCPP	316
実施例 6 0	245fa + γ -ブチロラクトン/254pc	TCPP	318
実施例 6 1	245fa + N-メチル-2-ピロリドン/365mfc	TCPP	317
実施例 6 2	245fa + マレイン酸ジメチル/365mfc	TCPP	315
実施例 6 3	245fa + イチレングリコールジアセート/365mfc	TCPP	311
実施例 6 4	245fa + イチレングリコールジアセート/254pc	TCPP	313
実施例 6 5	245fa + ジエチレングリコールジアセート/365mfc	TCPP	319
実施例 6 6	245fa + プロピレングリコールジアセート/365mfc	TCPP	307
実施例 6 7	245fa + プロピレングリコールジアセート/254pc	TCPP	310

DMSO (ジメチルスルホキシド): 10重量%/発泡剤

DMSO/ジメチルシメタン、テトラヒドローラン、ギ酸メチル、1,3-ジオキソラン、365mfc (1,1,1,3,3-ペンタフルオロブタン)、254pc (メキシ-1,1,2,2-テトラフルオロエタン): 10重量%/発泡剤

γ -ブチロラクトン、スルホラン、N-メチル-2-ピロリドン、マレイン酸ジメチル、イチレングリコールジアセート、ジエチレングリコールジアセート、プロピレングリコールジアセート: 10重量%/発泡剤

TCPP: トリス (2-クロロプロピル) ホスフェート

TEP: トリエチルホスフェート

【0044】

〔実施例 6 8～9 4〕

エステル系ポリオールA (東邦理化 (株) 製、OH価=314mg KOH/g、粘度=2370mPa・s/25℃) およびポリエーテルポリオールC (住化バイエルウレタン製、OH価=467mg KOH/g、粘度=3300mPa・s/25℃) の混合物100重量部を用い表5に示す組成のブレミックス溶液を作成した。このブレミックスとイソシアネート (三井武田ケミカル (株) 製コスモネートM-200) 199重量部を混合攪拌後、室温 (25℃) にて反応性を測定した。表6に結果を示した。

【0045】

〔比較例 5〕

HFC-245faのみを用いて、実施例44～52と同様にして圧力を測定した。結果を表6に示した。

10

20

30

40

50

【0046】

【表5】

組成	重量部
ポリオールA	50
ポリオールC	50
SH-193(東レシリコン製)	1
酢酸カルウム	2
PC-41(三共エフアール社製)	2
水	2
HFC-245fa	30

10

【0047】

【表6】

20

	発泡剤	ゲル時間、秒	ライズ時間、秒
比較例 5	HFC-245fa	34	52
実施例 6 8	245fa+アセトン	26	50
実施例 6 9	245fa+アセトニトリル	32	56
実施例 7 0	245fa+アセトン/アセトニトリル	31	58
実施例 7 1	245fa+DMSO	32	55
実施例 7 2	245fa + DMSO/ジメチルシメタン	31	53
実施例 7 3	245fa + DMSO/テトラヒドローファン	32	52
実施例 7 4	245fa + DMSO/ギ酸メチル	32	55
実施例 7 5	245fa + DMSO/1,3-ジオキソラン	31	54
実施例 7 6	245fa + γ-ブチロラクトン	30	53
実施例 7 7	245fa + スルホラン	33	52
実施例 7 8	245fa + N-メチル-2-ピロリドン	29	50
実施例 7 9	245fa + マレイン酸ジメチル	32	53
実施例 8 0	245fa+エチレングリコールジアセテート	32	55
実施例 8 1	245fa+ジエチレングリコールジアセテート	32	54
実施例 8 2	245fa+プロピレングリコールジアセテート	32	55
実施例 8 3	245fa+プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	31	54
実施例 8 4	245fa + DMSO/365mfc	30	55
実施例 8 5	245fa + DMSO/254pc	30	54
実施例 8 6	245fa + γ-ブチロラクトン/365mfc	31	54
実施例 8 7	245fa + γ-ブチロラクトン/254pc	32	58
実施例 8 8	245fa + N-メチル-2-ピロリドン/365mfc	30	55
実施例 8 9	245fa + マレイン酸ジメチル/365mfc	32	56
実施例 9 0	245fa+エチレングリコールジアセテート/365mfc	31	55
実施例 9 1	245fa+エチレングリコールジアセテート/254pc	32	55
実施例 9 2	245fa+ジエチレングリコールジアセテート/365mfc	32	55
実施例 9 3	245fa+プロピレングリコールジアセテート/365mfc	32	56
実施例 9 4	245fa+プロピレングリコールジアセテート/254pc	32	56

アセトン、アセトニトリル： 10 重量% / 発泡剤

DMSO： 10 重量% / 発泡剤

DMSO/ジメチルシメタン、テトラヒドローファン、ギ酸メチルまたは1,3-ジオキソラン、365mfc、254pc： 10 重量% / 発泡剤

γ-ブチロラクトン、スルホラン、N-メチル-2-ピロリドン： 10 重量% / 発泡剤

【0048】

【発明の効果】

本発明の方法によると、HFC-245faそのものまたはHFC-245faを発泡剤として使用したブレミックスにおいて、ヘテロ原子を含んだ化合物を添加することによりポリオール成分への溶解性を向上し、さらに蒸気圧を低減できるため、取り扱いを容易にするという効果を有する。

10

20

30

40

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F074 AA78 AA85 AD05 AD11 AD13 AD14 AG20 BA35 BA39 BA40
BA53 CA21
4J034 BA01 CA03 CA04 CA05 CB03 CB07 CC03 DA01 DB04 DB07
DC02 DC12 DC35 DC37 DC42 DC43 DG03 DG04 DG16 DG23
HA01 HA07 HC12 HC17 HC22 HC46 HC52 HC61 HC64 HC67
HC71 HC73 KA01 KB02 KC02 KC17 KC35 KD02 KD12 KE02
MA12 MA15 NA02 NA08 QB16 QC01